

(2)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 30 213 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
C 07 C 2/36
C 07 C 2/08
C 07 F 19/00
C 07 F 13/00
C 07 F 5/06
C 07 F 9/70
B 01 J 31/12
B 01 J 31/24

②1 Aktenzeichen: 199 30 213.8
②2 Anmeldetag: 30. 6. 1999
④3 Offenlegungstag: 5. 4. 2001

DE 199 30 213 A 1

⑦1 Anmelder:
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim,
DE

⑦4 Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦2 Erfinder:
Jolly, Peter Walther, 45470 Mülheim, DE; Döhring,
Arno, 45470 Mülheim, DE; Weber, Jan Christoph,
45470 Mülheim, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

| | |
|----|--------------|
| US | 55 57 023 U1 |
| US | 55 50 305 U1 |
| US | 58 80 241 |
| US | 58 11 618 |
| US | 56 89 028 |
| US | 46 89 437 |
| US | 46 68 838 |
| EP | 06 22 347 A1 |
| EP | 05 37 609 A2 |
| WO | 96 23 010 A2 |
| WO | 94 15 940 A1 |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Donor-Ligand-Substituierte Cyclopentadienyl-Chrom-Verbindungen als Katalysatoren für die Oligomerisation von Alkenen
- ⑤7 Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Alkenen, insbesondere von Ethylen, wobei als Katalysatoren Lewis-Säure-aktivierte Donor-Ligand-substituierte η^5 -Organyl-Chrom-Komplexe eingesetzt werden, insbesondere phosphino- oder arsino-substituierte Cyclopentadienyl-Komplexe.

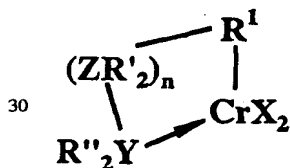
DE 199 30 213 A 1

Die Erfindung beschreibt ein neues Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung von Alkenen mit Hilfe von Lewis-Säuren-aktivierten Organochrom-Verbindungen.

- Die Oligomerisierung von Alkenen, insbesondere von Ethylen, ist von großer technischer Bedeutung und die Produkte (Dimere, Trimere oder höhere Oligomere) werden großtechnisch hergestellt. Besondere Bedeutung haben Prozesse erlangt, die als Katalysatoren Alkylaluminium (Aufbaureaktion) und Nickel-Yliden (Shell Higher Olefin Process) verwenden: Für eine aktuelle Zusammenfassung des Standes der Technik siehe Cornils, B.; Herrmann, W. A., Eds. in 'Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1, Chapter 2.3', VCH-Verlag, 1996. In der letzten Zeit sind auch Katalysatoren bekannt geworden, die durch Einwirken von Lewis-Säuren, insbesondere Alkylalumoxane, auf Nickel-Diimin-Komplexe (s. Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brokhart, M., Organometallics 1997, 16, 2005; Du Pont WO 96/23010, 1996; Du Pont US PS 5,880,241, 1999), Boratobenzol-Zirkonium-Komplexe (s. Barnhart, R. W.; Bazon, G.; Mourey, T., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1082) und Pyridinbisimin-Eisen und -Cobalt-Komplexe (s. Britovsek, G. J. P. et al. Chem Commun., 1998, 849; Small, B. L. Brookhart, M., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 7143) hergestellt wurden. Organochromverbindungen, die Ethylen bevorzugt trimerisieren, sind auch bekannt und werden durch die Einwirkung von Lewis-Säuren auf Chromsalze in Gegenwart von Donor-Liganden gebildet, wobei die Verwendung von P-Donor-Liganden, wie $C_3H_7P(C_2H_4PEt_2)_2$ (Amoco Corp. US PS 5,811,618, 1998) N-Donor-Liganden, wie 2,5-Dimethylpyrrol (s. z. B. Phillips Petroleum US PS 5,689,028, 1997; Ethyl Corp. EP 0 537 609, 1993; Idemitsu Kosan WO 94/15,940, 1994) und O-Donor-Liganden, wie Monoglyme (s. Briggs, J. R., Chem. Commun. 1989, 674; Union Carbide US PS 4,668,838, 1987) beschrieben ist.

Es ist bekannt, daß Organo-Chrom-Verbindungen, aktiviert durch Lewis-Säuren, wie Methylalumoxan (MAO), zur Polymerisation von Alkenen, insbesondere von Ethylen eingesetzt werden können. (Studiengesellschaft Kohle mbH, PCT WO 97/03868)

- Überraschenderweise haben wir jetzt festgestellt, daß die gleichen Lewis-Säureaktivierten Organochromverbindungen der allgemeinen Formel I auch zur Oligomerisation von Alkenen eingesetzt werden können,



I

- wobei R^1 ein delokalisiertes η^5 -koordiniertes π -System wie z. B. Cyclopentadienyl, Indenyl oder Fluorenyl, enthält, wobei X ein elektronegatives Atom oder Gruppe, wie Halogenid oder Amid, oder eine Organylgruppe, wie Alkyl oder Aryl,

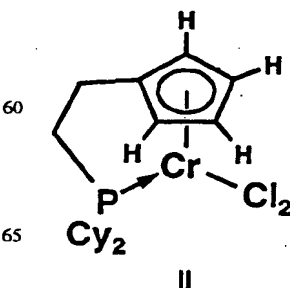
Y ein Donoratom der 15. Gruppe des Periodensystems,

Z ein Atom der 14. Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) des Periodensystems,

R^1H , Alkyl oder Organylgruppen,

- $R''H$, Alkyl oder Organylgruppen, und $n \geq 1$ ist.

- Insbesondere führt der Einsatz von phosphino- oder arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Komplexen (In I: $Y = P, As$) in Gegenwart kleinerer Substituenten, z. B. Methyl (Me) oder Ethyl (Et), am P- bzw. As-Atom zu Oligomeren als überwiegenden Reaktionsprodukten. Demgegenüber führen größere Substituenten, z. B. Cyclohexyl (Cy), wie in Verbindung II überwiegend oder ausschließlich zu Polymeren, z. B. zu Polyethylen, wenn als Alken Ethylen eingesetzt wird. (PCT WO 97/03868) Es besteht ein Zusammenhang zwischen den sterischen Ansprüchen der Substituenten am P- oder As-Atom und des Molekulargewichtes des entstandenen Oligomerenmisches: In Gegenwart kleinster Substituenten, wie z. B. Methyl, werden hauptsächlich niedrige Oligomere (Buten, Hexen) gebildet, während in Gegenwart größerer Substituenten, wie Ethyl, oder Phenyl, hauptsächlich höhere Oligomere (C_{14} - C_{40}) gebildet werden. Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

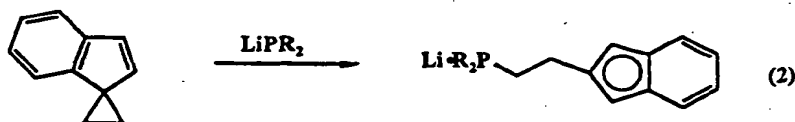
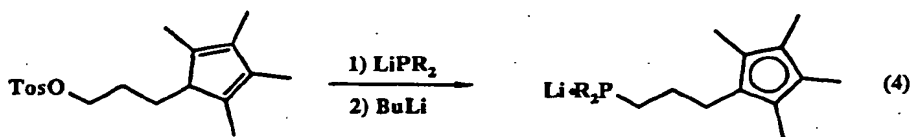
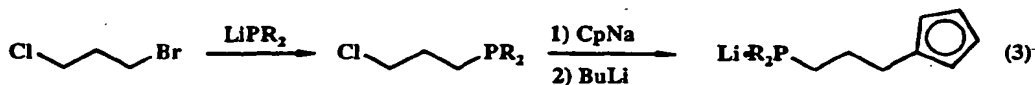
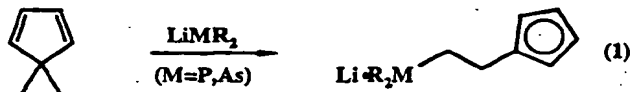


Die Organochromverbindungen werden vorzugsweise mit Methylalumoxan als Lewisäure aktiviert. Das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator liegt hierbei bevorzugt zwischen 40 : 1 und 10000 : 1. Als bevorzugtes delokalisiertes η^5 -koordiniertes π -System wird Cyclopentadienyl, substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl eingesetzt. Das Verfahren dient auch zur Cooligomerisation von verschiedenen Alkenen, z. B. auch zur Cooligomerisation von Ethylen mit anderen, auch substituierten Alkenen.

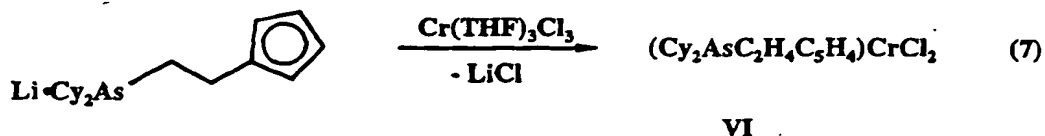
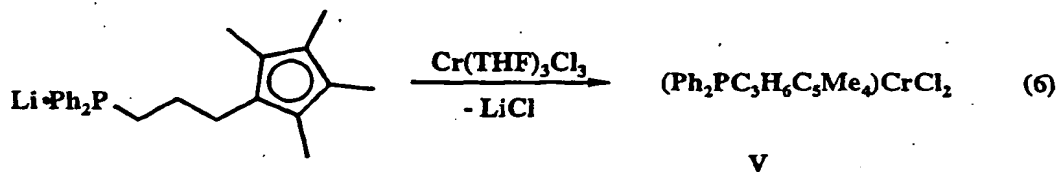
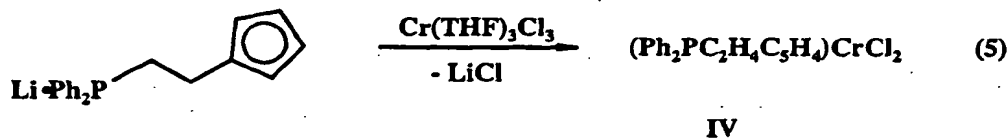
Die entstandenen Oligomeren und Cooligomeren sind von erheblichem industriellen Interesse: das Buten/Hexen-Gemisch kann mit Ethylen zu Linear-Low-Density-Polyethylene (LLDPE) copolymerisiert werden, während die langkettigen Olefingemische, im Sinne des Shell Higher Olefin Process (SHOP), zu langkettigen Alkoholen oder zu Aldehyden weiterverarbeitet werden können.

Beispiele

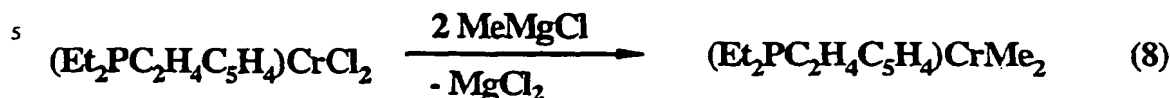
Die phosphino- und arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Liganden wurden durch literaturbekannte Methoden hergestellt (siehe z. B. Bensley, D. M. et al J. Org. Chem 53, 4417, 1988; Kauffmann, T. et al Angew. Chem. 92, 321, 1980; Kettenbach, R. T. et al Chem. Ber 126, 1657, 1993; Kataoka, Y. et al Chem Letters 621, 1997) z. B. Gl 1-4.



Die Weiterreaktion der Alkali-Metall-Salze mit CrCl_3 führte zu den gewünschten CrCl_2 -Verbindungen als dunkelblaue Nadeln, z. B. Gl. 5-7.



Kristallstrukturbestimmungen von N, V, und VI (Abb. 1) bestätigen, daß das Donor-Atom am Chrom gebunden ist. Reaktion der CrCl_2 -Verbindungen mit Organomagnesium- bzw. -Alkalimetall-Reagenzien führt zur Bildung der entsprechenden Alkyl- bzw. Aryl-Chrom-Derivate (z. B. Gl. 8).



10

Beispiel 1

Darstellung von $\text{(Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$

$\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ (dargestellt aus Spiro[2.4]hepta-4,6-diene (1.27 g, 13.8 mmol) und LiPEt_2 (1.32 g, 13.8 mmol) in THF) wurde in THF (20 ml) gelöst und bei -78°C zu $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$ (4.70 g, 12.6 mmol) in THF (100 ml) zugetropft. Die Lösung wurde weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt, die blaue Lösung eingeeengt und der Rückstand mit siedendem Toluol (500 ml) extrahiert. Die Verbindung fiel bei Raumtemperatur aus der Lösung in Form von blauen Nadeln aus. Ausbeute: 1.54 g (40% Theorie).

Analytische Daten, Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 43.6; H, 6.1; Cl, 23.3; Cr, 17.2; P, 10.1% Gef.: C, 43.4; H, 6.0; Cl, 23.3; Cr, 17.1; P, 10.2%. MS (135°C): m/e 303 ($[\text{M-H}]^+$, 27%), 268 (8%).

Folgende Verbindungen wurden auf ähnliche Weise hergestellt:

Beispiele 2–6

- 25 $\text{(Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$
 Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 39.2; H, 5.1; Cl, 25.7; Cr, 18.8; P, 11.2% Gef.: C, 39.3; H, 5.0; Cl, 25.5; Cr, 18.7; P, 11.2%. MS (140°C): m/e 275 ($[\text{M-H}]^+$, 41%), 240 (9.3%).
 $\text{(Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$, Toluol (Ausbeute: 84%)
 Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrP}$, Toluol: C, 63.4; H, 5.3; Cl, 14.4; Cr, 10.6; P, 6.3% Gef.: C, 63.4; H, 5.4; Cl, 14.4; Cr, 10.5; P, 6.2%. MS (170°C): m/e 399 ($[\text{M-H}]^+$, 30%), 364 (1.8%). Kristallstruktur: siehe Fig. 1.
 $\text{(Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$ (Ausbeute: 85%)
 Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 55.4; H, 7.3; Cl, 17.2; Cr, 12.6; P, 7.5%. Gef.: C, 55.2; H, 7.3; Cl, 17.1; Cr, 12.7; P, 7.7%. MS (150°C): m/e 411 ($[\text{M-H}]^+$, 27%), 367 (4.4%).
 $\text{(Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{indenyl)CrCl}_2$ (Ausbeute: 23%)
 Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 59.8; H, 7.0; Cl, 15.3; Cr, 11.3; P, 6.7%. Gef.: C, 59.9; H, 7.1; Cl, 15.3; Cr, 11.2; P, 6.6%. MS (185°C): m/e 461 ($[\text{M-H}]^+$, 39%) 425 (31%).
 $\text{(Cy}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$ (Ausbeute: 73%)
 Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{AsCl}_2\text{Cr}$: C, 50.0; H, 6.7; As, 16.4; Cl, 15.5; Cr, 11.4%. Gef.: C, 50.1; H, 6.6; As, 16.4; Cl, 15.5; Cr, 11.5%. MS (160°C): m/e 455 ($[\text{M-H}]^+$, 7.3%) 420 (6.4%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

40

Beispiel 7

 $\text{(Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{)CrCl}_2$

45 $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{Li}$ (dargestellt aus $\text{ClC}_3\text{H}_6\text{PPh}_2$ (1.3 g, 4.9 mmol) und NaCp (4.3 g, 4.9 mmol) und nachfolgende Protonolyse und Behandlung mit BuLi) wurde mit $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$ (1.84 g, 4.9 mmol) in THF (100 ml) bei Raumtemperatur umgesetzt. Die blaue Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit siedendem Toluol (100 ml) extrahiert. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur in Form von blauen Nadeln. Ausbeute: 1.48 g (73% Theorie).

Analytische Daten, Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 58.1; H, 5.0; Cl, 17.1; Cr, 12.4; P, 7.3%. Gef.: C, 58.0; H, 4.9; Cl, 17.1; Cr, 12.6; P, 7.5%. MS (170°C): m/e 413 ($[\text{M-H}]^+$, 18%), 378 (1.5%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

50

Beispiel 8

 $\text{(Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4\text{)CrCl}_2$

55 $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4\text{Li}$ (1.64 g, 4.7 mmol; dargestellt aus $\text{Tosyl OC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_5$ und KPPH_2 mit nachfolgender Protonolyse und Reaktion mit BuLi) wurde in THF (20 ml) gelöst und bei Raumtemperatur zu $\text{Cr(THF)}_3\text{Cl}_3$ (1.81 g, 4.7 mmol) in THF (20 ml) zugetropft. Die grüne Reaktionslösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit Toluol (300 ml) extrahiert und die Lösung durch eine Celite-Säule ($20 \times 2 \text{ cm}$) filtriert, um die grüne Verunreinigung zu entfernen. Die so erhaltene blaue Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand mit Toluol bei Raumtemperatur extrahiert. Die Verbindung wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 0.6 g (27% Theorie). Analytische Daten, Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CrP}$: C, 61.3; H, 6.0; Cl, 15.1; Cr, 11.1; P, 6.6%. Gef.: C, 61.1; H, 6.1; Cl, 15.0; Cr, 10.8; P, 6.4%. MS (140°C): m/e 469 ($[\text{M-H}]^+$, 25%) 434 (5.5%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1.

65

Beispiel 9



$(\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ (0.9 g, 3 mmol) wurde in THF (20 ml) bei -30°C gelöst und mit MeMgCl (11 ml eine 2.70 mol Lösung in THF) umgesetzt. Die dunkelgrüne Lösung wurde bei Raumtemperatur eingeeengt und der Rückstand mit Pentan (2×50 ml) extrahiert. Die Verbindung fiel in Form von dunkelblau-violetten Nadeln bei -78°C aus der Lösung aus. Ausbeute: ca. 10%.

Analytische Daten, Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CrP}$: C, 59.3; H, 9.2; Cr, 19.8; P, 11.8%. Gef.: C, 59.4; H, 9.3; Cr, 19.6; P, 11.7%. MS(75°C): m/e 263 (M^+ , 3%), 249 (12%).

Katalytische Alken-Oligomerisation

Beispiel 10-18

Die folgenden Beispiele der Oligomerisation von Ethylen wurden bei isothermer Reaktionsführung, d. h. $\Delta T < 4^\circ\text{C}$, in einem Glasautoklav, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, bei 1200 U/min ausgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1 : Die Oligomerisation / Polymerisation von Ethylen unter ΔT Bedingungen mit MAO-aktivierten, phosphino- und arsino-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Katalysatoren ^a

| Beispiel | Verbindung | Cr (μmol) | T / ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | Produkt (g) | Aktivität (kg Prod. / mol Cr x h) | Produkt Zusammensetzung (%) |
|----------|--|---------------------------|--|----------------|---|--|
| 10 | ($\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 ^b ($\text{I}, \text{R}''_2 \text{Y} = \text{Me}_2\text{P}$) | 5.80 | 21.0 / 12.2 ^b | 25.0 | 11700 | 1-Buten(69), 1-Hexen(24), PE(Spur) |
| 11 | ($\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 ^c ($\text{I}, \text{R}''_2 \text{Y} = \text{Et}_2\text{P}$) | 5.60 | 21.0 / 3.3 | 1.45 | 3800 | 1-Buten(16), 1-Hexen(30), 1-Octen(19), 1-Decen(12), 1-Dodecen(8), $\text{C}_{14} - \text{C}_{40}$ (15), PE(Spur) |
| 12 | ($\text{Et}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrMe_2 ($\text{I}, \text{R}''_2 \text{Y} = \text{Et}_2\text{P}$) | 5.24 | 21.0 / 2.7 | 1.48 | 4300 | 1-Buten(29), 1-Hexen(25), 1-Octen(17), 1-Decen(10), 1-Dodecen(6), $\text{C}_{14} - \text{C}_{34}$ (8) |
| 13 | ($\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 ^d ($\text{I}, \text{R}''_2 \text{Y} = \text{Ph}_2\text{P}$) | 6.90 | 21.0 / 1.1 | 7.8 | 1150 | $\text{C}_4 - \text{C}_{13}$ (21), $\text{C}_{14} - \text{C}_{40}$ (71), PE(8) |

Tabelle 1: Fortsetzung

| Beispiel | Verbindung | Cr (μmol) | T / ΔT ($^{\circ}\text{C}$) | Produkt (g) | Aktivität (kg Prod. / mol Cr x h) | Produkt Zusammensetzung (%) |
|----------|---|---------------------------|--|----------------|---|--|
| 14 | ($\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 (I, $\text{R}''_2\text{Y} = \text{C}_2\text{P}$) | 6.15 | 21.0 / 1.2 | 0.6 | 1600 | Oligomer(9), PE(91, mp 123 $^{\circ}\text{C}$, Krist. 72 %, M_w 220,000) |
| 15 | ($\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 (I, $\text{R}''_2\text{Y} = \text{Ph}_2\text{P}$) | 6.10 | 21.0 / 1.6 | 0.6 | 1500 | Oligomer(12), PE(88, mp 116 $^{\circ}\text{C}$) |
| 16 | ($\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_3\text{Me}_4$) CrCl_2 (I, $\text{R}''_2\text{Y} = \text{Ph}_2\text{P}$) | 3.08 | 21.0 / 2.6 | 1.0 | 5500 | Oligomer(21), PE(79, mp 131 $^{\circ}\text{C}$, Krist. 77 %, M_w 760,000) |
| 17 | ($\text{Cy}_2\text{PC}_2\text{H}_4$ indenyl) CrCl_2 (I, $\text{R}''_2\text{Y} = \text{C}_2\text{P}$) | 3.65 | 21.0 / 3.7 | 2.6 | 9000 | Oligomer(3), PE(97 %, mp 130 $^{\circ}\text{C}$, Krist. 71 %) |
| 18 | ($\text{Cy}_2\text{AsC}_3\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_4$) CrCl_2 (I, $\text{R}''_2\text{Y} = \text{C}_2\text{As}$) | 9.94 | 21.0 / 3.8 | 3.7 | 3700 | PE(mp 126 $^{\circ}\text{C}$) |

^a Standard Bedingungen : Lösungsmittel, Toluol(250 ml) ; P_{Eoylet} 2 bar ; Cr : MAO = 1 : 100 ; t = 4 min, $\Delta\text{T} < 4^{\circ}\text{C}$

^b Cr - Komplex gelöst in CH_2Cl_2 (2 ml) ; t = 22 min ; nicht isotherm ($\Delta\text{T} = 12^{\circ}\text{C}$) und nicht vergleichbar,

^c Cr - Komplex gelöst in CH_2Cl_2 (1ml),

^d Cr - Komplex gelöst in CH_2Cl_2 (2.5 ml) ; t = 62 min,

Beispiel 19

Obwohl ausgezeichnete Aktivitäten bereits bei einem Cr : Al-Verhältnis von 1 : 100 erzielt wurden sind, stieg die Aktivität noch erheblich bei der Anwendung von höheren Al-Konzentrationen (Tabelle 2).

Tabelle 2

(Ph₂PC₃H₆C₃Me₄)CrCl₂/MAO-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen (Lösungsmittel: Toluol; T = 21°C; p(Ethylen) 2 bar) unter isothermischen Bedingungen ($\Delta T = \leq 3^\circ\text{C}$).

| Cr : MAO | Aktivität (Kg-Produkt/mol-Cr · h) |
|----------|-----------------------------------|
| 0 | 0 |
| 100 | 5500 |
| 500 | 21000 |
| 1000 | 27900 |
| 5000 | 51800 |
| 10000 | 74700 |

Die Ergebnisse in Tabelle 1 sind bei Raumtemperatur und 2 bar Ethylen in Toluol erzielt worden, jedoch kann die Katalyse auch bei höheren Temperaturen (z. B. 80°C, Beispiel 20) und in anderen Lösungsmitteln (z. B. Heptan, Beispiel 21) durchgeführt werden.

Beispiel 20

Katalysator: (Et₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂ (4.48 μmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 500) in CH₂Cl₂ (1.2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel, Toluol (250 ml); P(C₂H₄), 2 bar; T, 76.7–84.7°C; Zeit, 4 min; Produkt, 9.39 g (C₄–C₁₂ Alkene, GC); Aktivität, 3000 Kg Produkt/molCr · h.

Beispiel 21

Katalysator: (Et₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂ (16.77 μmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 100) in CH₂Cl₂ (2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel, Heptan (250 ml); P(C₂H₄), 2 bar; T, 21.0–27.2; Zeit, 4 min; Produkt, 6.73 g (C₄–C₂₀ Alkene, GC); Aktivität, 1,800 Kg Produkt/molCr · h.

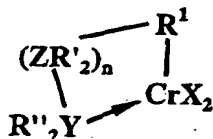
Die gleichen Katalysatoren können auch bei der Cooligomerisation von Ethylen mit anderen Alkenen (z. B. Norbornen, Beispiel 22) verwendet werden.

Beispiel 22

Katalysator: (Et₂PC₂H₄C₅H₄)CrCl₂ (23,34 μmol)/MAO (Cr : MAO = 1 : 100) in CH₂Cl₂ (2 ml). Oligomerisation: Lösungsmittel Toluol (200 ml)/Norbornen (50 ml); P(C₂H₄), 2 bar, T 21.0; Zeit 52 min.; Produkt 34 g (Ethylen-Norbornen Cooligomer),

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Oligomerisierung oder Cooligomerisierung von Alkenen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mindestens eine Organochrom-Verbindung der allgemeinen Formel I enthält,



I

wobei

R¹ ein delokalisiertes η^5 -koordiniertes π -System enthält,

X ein elektronegatives Atom, Halogen, Amid oder Organylgruppe,

Y ein Donoratom der 15. Gruppe des Periodensystems,

Z ein Atom der 14. oder 16. Gruppe des Periodensystems ist,

R' und R'' gleich oder verschieden sein können und H, Alkyl, Aryl, Organylgruppen, OR, oder NR₂ (R = Alkyl, Aryl) sind

und $n \geq 1$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Y = P oder As ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Organochromverbindung eine Lewis-Säure zugesetzt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Lewis-Säure Methylalumoxan ist

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator zwischen 40 : 1 und 10000 : 1 liegt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1–5, wobei das delokalisierte η^5 -koordinierte π -System Cyclopentadienyl, substituiertes Cyclopentadienyl oder Indenyl ist.

DE 199 30 213 A 1

7. Verfahren nach Ansprüchen 1-6, wobei $R'' = H$, Alkyl, Aryl, OR oder NR_2 und $R = \text{Alkyl}$ oder Aryl ist.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1-7, wobei über die Größe des Substituenten R'' das Molekulargewicht des Oligomerisationsproduktes gesteuert wird, wobei größere Substituenten zu höherem Molekulargewicht führen.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1-8, wobei als Alken Ethylen eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1-8, wobei Ethylen und ein substituiertes Alken cooligomerisiert werden.

5

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

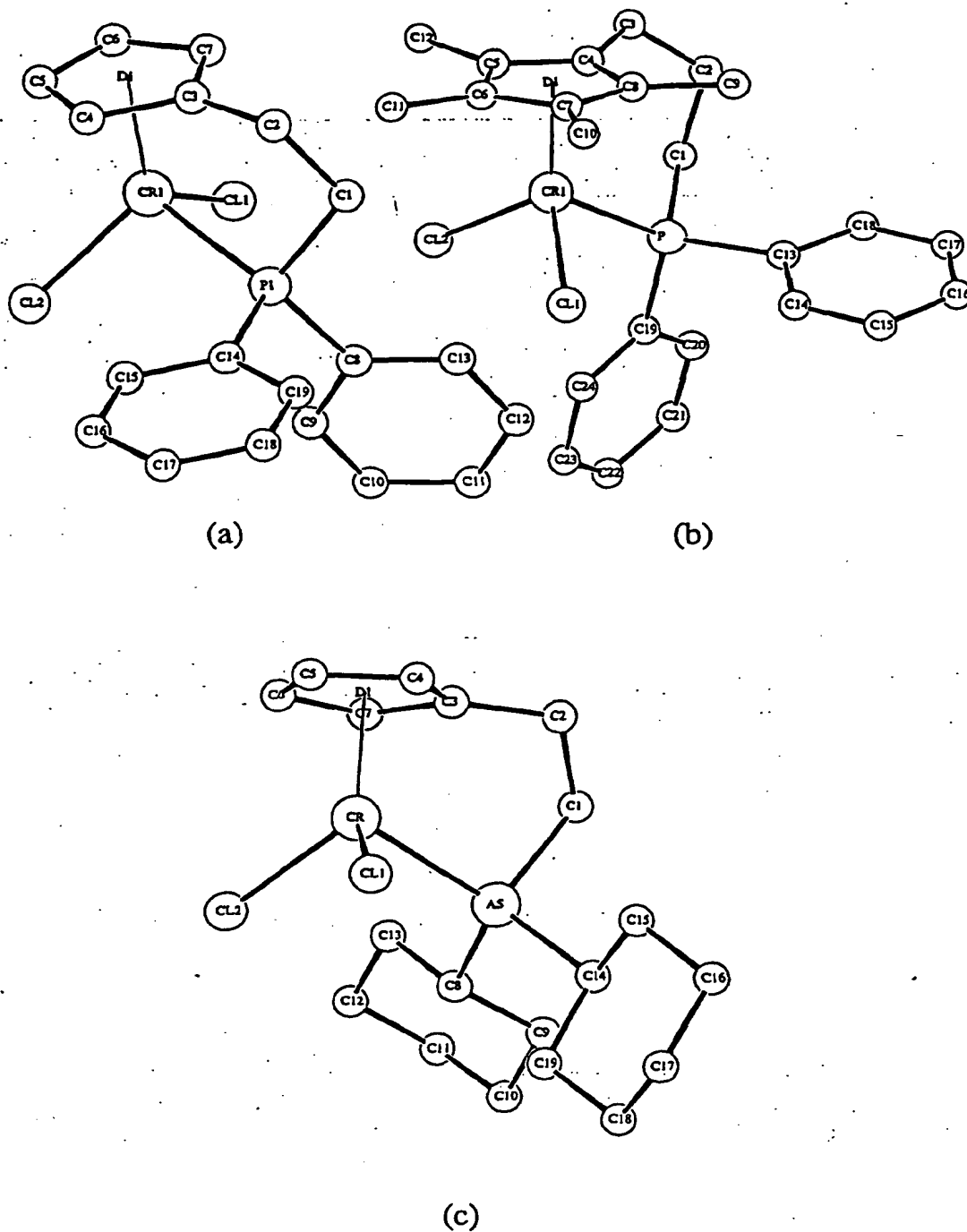
45

50

55

60

65



Figur 1. Die Molekülstruktur von (a) $(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$,
(b) $(\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$, und (c) $(\text{Cy}_2\text{AsC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$